

Blättchen ausfallen, die bei 64.5° schmolzen. Der Misch-Schmp. mit Hentriakontan aus Tomaten lag bei 64°.

3.595 mg Sbst.: 11.245 mg CO₂, 4.72 mg H₂O. — 3.408 mg Sbst.: 10.66 mg CO₂, 4.47 mg H₂O.

C₃₁H₆₄. Ber. C 85.22, H 14.78.
Gef. „ 85.31, 85.31, „ 14.69, 14.70.

β-Carotin: Das Filtrat des Hentriakontans ließ beim Einengen noch weiteres farbloses Paraffin ausfallen. Um dieses völlig zu entfernen, wurde aus reinem Benzin an hochaktivem Aluminiumoxyd adsorbiert und das Chromatogramm mit demselben Lösungsmittel entwickelt. Dadurch ließen sich geringe Mengen Lycopin und γ-Carotin abtrennen. Die 3. Zone enthielt das β-Carotin. Nach Krystallisation aus Benzol-Alkohol (1:2) lagen 50 mg vom Schmp. 184° (Berl, kor.) vor.

Zusammenfassend ist über die Isolierung der Hagebutten-Farbstoffe zu sagen, daß die chromatographische Trennung der einzelnen Carotinoide keine Schwierigkeiten bot, daß aber die Abtrennung gewisser farbloser Begleitstoffe auf diesem Wege nicht möglich war, wodurch die Reindarstellung erschwert ist.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sind wir für die Überlassung von Apparaten, der Justus-Liebig-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

69. Richard Kuhn und Alfred Winterstein: Über die Konstitution des Pikro-crocins und seine Beziehung zu den Carotin-Farbstoffen des Safrans.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 15. Januar 1934.)

Der Bitterstoff des Safrans ist von R. Kayser¹⁾ in rohem Zustand isoliert worden. Er erkannte ihn als Glucosid und gab ihm den Namen Pikro-crocin. R. Kayser stellte bereits fest, daß nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Alkalien Zucker (Crocose) abgespalten wird, und daß dabei ein ätherisches Öl auftritt.

E. Winterstein und I. Teleczky²⁾ haben zuerst das Pikro-crocin in großen, fast farblosen Krystallen vom Schmp. 154° erhalten. Für das bei der Spaltung auftretende ätherische Öl, das durch ein schön krystallisierendes Semicarbazon gekennzeichnet wurde, haben sie die Zusammensetzung C₁₀H₁₄O festgelegt und angenommen, daß ein Keton vorliegt.

Auf welche Art kann sich von einer Carbonylverbindung C₁₀H₁₄O ein Glucosid ableiten? Man konnte vermuten, daß das Glucosid einer Enol-Form vorliegt, aber es war nicht zu erwarten, auf diese Weise die Hydrolysierbarkeit durch Alkalien verständlich zu machen. Einleuchtender erschien die Vorstellung, daß der Zucker ester-artig, etwa mit einer β-Ketocarbonsäure, verknüpft ist. Dann wären die Spaltbarkeit durch Alkalien und die Bildung eines Ketons gut verständlich, aber die Hydrolyse dürfte nicht einfach unter Aufnahme von Wasser verlaufen, sondern es müßte

¹⁾ B. 17, 2228 [1884].

²⁾ Helv. chim. Acta 5, 376 [1922]; Ztschr. physiol. Chem. 120, 141 [1922].

gleichzeitig noch Kohlendioxyd abgespalten werden. Solche Überlegungen führten zur Untersuchung von H. E. W. Lutz³⁾, der jedoch in quantitativen Bestimmungen bei der sauren Hydrolyse des Pikro-crocins keine Kohlensäure in molekularen Mengen nachweisen konnte.

Pikro-crocin⁴⁾.

Den Angaben von E. Winterstein und I. Teleczky⁵⁾ folgend, gelang es, aus ganz frischem Safran das Pikro-crocin in guter Ausbeute darzustellen. Wir erhielten bis 40 g Rohprodukt aus 1 kg trockenem Safran.

Der Bitterstoff krystallisiert aus Chloroform-Methanol auf Zusatz von Äther in vollkommen farblosen, derben Prismen, die mitunter fächerförmig verwachsen oder sternförmig angeordnet sind (Abbild. 1). Der Schmp. liegt bei 156° (korrr., Berl, unt. Zers.). Die Zusammensetzung des reinen Pikro-crocins entspricht, abweichend von den in der Literatur vorliegenden Elementaranalysen⁶⁾, der Formel $C_{16}H_{26}O_7$. Daraus folgt, daß durch verd. Säuren und Alkalien nicht eine hydrolytische Spaltung erfolgt, sondern ein Zerfall ohne Aufnahme von Wasser, gemäß der Gleichung: $C_{16}H_{26}O_7 \rightarrow C_{10}H_{14}O + C_6H_{12}O_6$.

Der Zucker des Pikro-crocins ist *d*-Glucose. Man hatte schon früher daraus ein bei 205° schmelzendes Osazon gewonnen⁷⁾, doch gab der Zucker die Reaktionen nach Seliwanoff und nach Pinoff deutlich, so daß neben Glucose auch Fructose als Baustein des Pikro-crocins angesprochen wurde⁸⁾. Der von uns dargestellte Bitterstoff gibt die genannten Fructose-Reaktionen nicht. Er liefert bei der Spaltung nur *d*-Glucose, die wir durch Einwirkung von Pyridin und Essigsäure-anhydrid in β -Pentaacetyl-glucose verwandelt haben, welche mit einem auf gleiche Weise aus reiner *d*-Glucose gewonnenen Präparat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigte. Das Drehungsvermögen der sauer oder alkalisch gespaltenen Pikro-crocin-Lösungen, das nach Entfernung des ätherischen Öls mit Petroläther beobachtet wurde, stimmt mit der Annahme, daß nur *d*-Glucose gebildet wird, befriedigend überein. Es ist möglich, daß im rohen Bitterstoff das *d*-Glucosid noch von anderen Glucosiden des ätherischen Öls begleitet wird, zumal die Reindarstellung des Pikro-crocins mit erheblichen Verlusten verbunden ist.

Pikro-crocin rötet fuchsin-schweflige Säure und reduziert ammoniakalische Silberlösung. Die folgenden Umwandlungen beweisen, daß ein Aldehyd vorliegt, daß auch die im Spaltstück $C_{10}H_{14}O$ nachgewiesene Carbonylgruppe Aldehyd-Eigenschaften besitzt und diese Gruppe demnach an der Bindung der *d*-Glucose nicht beteiligt ist.

Wir haben Pikro-crocin durch Essigsäure-anhydrid und Pyridin acetyliert und eine bei 143° schmelzende Tetraacetylverbindung $C_{24}H_{34}O_{11}$ erhalten, die aus Benzin in farblosen, seidigen Nadeln krystallisiert. Tetraacetyl-pikro-crocin liefert mit Semicarbazid ein Semicarbazon der

³⁾ Biochem. Ztschr. **226**, 97 [1930].

⁴⁾ Vorläufige Mitteil.: R. Kuhn u. A. Winterstein, Naturwiss. **21**, 527 [1933].

⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. **120**, 141 [1922].

⁶⁾ Zusammenstellung bei H. E. W. Lutz, a. a. O. Fußnote 3.

⁷⁾ E. Fischer, B. **21**, 988 [1888]; B. Pfyl u. W. Scheitz, Chem.-Ztg. **30**, 299 [1906].

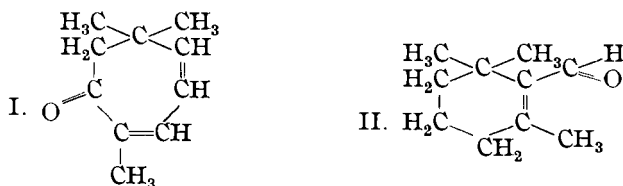
⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. **120**, 141 [1922].

normalen Zusammensetzung $C_{25}H_{37}O_{11}N_3$ (Schmp. 105^0). Pikro-crocin ist somit das Derivat einer Hydroxy-carbonylverbindung $C_{10}H_{16}O_2$, von der die Hydroxylgruppe mit *d*-Glucose gepaart ist, während die Aldehydgruppe frei ist. Die Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ ist aber weder bei saurer, noch bei alkalischer „Hydrolyse“ zu fassen. Es ist denkbar, daß sie primär entsteht und unter Abspaltung von Wasser gleich weiter zerfällt. Für wahrscheinlicher halten wir es, daß die Abspaltung der *d*-Glucose unmittelbar zu $C_{10}H_{14}O$ führt. Unterwirft man Tetraacetyl-pikro-crocin der katalytischen Hydrierung, so kann die Glucose durch Alkalien nicht mehr abgespalten werden. Beim Erhitzen mit verd. Säuren tritt dann an Stelle des Safranals ein eukalyptus-ähnlich riechendes Öl auf. Die merkwürdige Alkali-Empfindlichkeit des Glucosids wird danach durch den ungesättigten Teil des Moleküls bedingt.

Das ätherische Öl $C_{10}H_{14}O$, das wir als Safranal bezeichnen, besitzt einen starken, an Safran erinnernden, etwas scharfen Geruch. E. Winterstein und I. Teleczky⁹⁾ haben bereits die Ähnlichkeit vieler Eigenschaften mit denjenigen des isomeren Eucarvons (I) hervorgehoben. Beide Verbindungen sind optisch inaktiv und besitzen nur wenig verschiedene Siedepunkte. Safranal: Sdp.₁₄ = 93^0 , Eucarvon: Sdp.₁₂ = $85-87^0$. Den Vergleich der Molrefraktion haben wir erneut vorgenommen und durch einen Vergleich der Absorptionsspektren ergänzt. Wir finden für Eucarvon eine merklich niedrigere Exaltation (1.83, gegenüber 2.24) und in Übereinstimmung damit die Absorptionsbanden kurzwelliger als beim Safranal. Die angeführte spektroskopische Verschiedenheit ist auch bei den Semicarbazonen zu erkennen. Die Unterschiede sind jedoch so gering, daß man auf ein gleichartiges System konjugierter Doppelbindungen $>C=C-C=C-C=O$ schließen darf.

Safranal-Semicarbazon schmilzt bei 175^0 (korr.), Eucarvon-Semicarbazon bei $183-185^0$ ¹⁰⁾.

Bei der Oxydation des Safranals in soda-alkalischer Emulsion mit Kaliumpermanganat erhielten wir als einziges krystallisierendes Abbauprodukt in guter Ausbeute *asymm.* Dimethyl-bernsteinsäure. Daneben trat etwa 1 Mol Essigsäure auf. Eucarvon, dem nach O. Wallach¹¹⁾ die Formel I zukommt, lieferte unter gleichen Bedingungen dieselben Abbau-



produkte in annähernd gleicher Menge. Bei der Oxydation mit Chromsäure nach R. Kuhn und F. L'Orsa¹²⁾ liefern Safranal und Eucarvon übereinstimmend 1 Mol Essigsäure. Unterscheidend ist das Verhalten gegen Benzaldehyd. Eucarvon besitzt eine reaktionsfähige Methylen-Gruppe in Nachbarschaft zum Carbonyl und liefert demgemäß unter Austritt

⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **120**, 141 [1922].

¹⁰⁾ A. v. Baeyer, B. **27**, 1915 [1894].

¹¹⁾ A. **339**, 104 [1905].

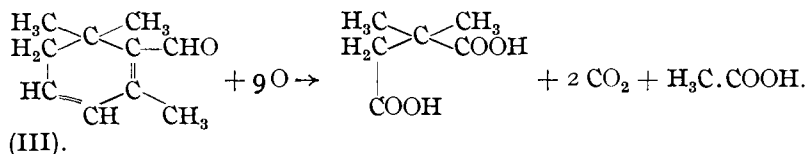
¹²⁾ Mikromethode: R. Kuhn u. H. Roth, B. **66**, 1274 [1933].

von Wasser eine Benzylidenverbindung¹³⁾ $C_{17}H_{18}O$. Safranal dagegen addiert unter denselben Bedingungen 1 Mol Benzaldehyd und gibt eine in farblosen Prismen krystallisierende Verbindung $C_{17}H_{20}O_2$, die bei 135–136° schmilzt. Danach ist es wahrscheinlich, daß die in Form der *asymm.* Dimethyl-bernsteinsäure nachgewiesene Methylengruppe nicht in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe steht, sondern an eine C:C-Doppelbindung grenzt.

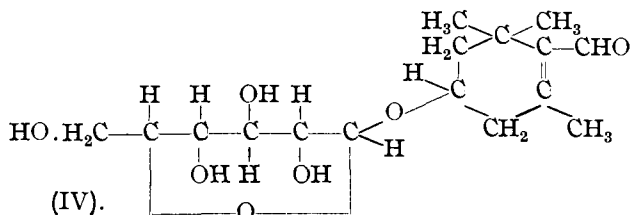
Die Umwandlung des Safranals in eine Verbindung von bekannter Konstitution mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen ist durch partielle katalytische Hydrierung gelungen. In zahlreichen Versuchen hat es sich gezeigt, daß die Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff bevorzugt verläuft. Unterbricht man die Hydrierung zu diesem Zeitpunkt, so läßt sich aus dem Gemisch der entstandenen Dihydroverbindungen ein gut krystallisierendes Semicarbazon $C_{11}H_{18}ON_3$ abscheiden, das bei 163–165° schmilzt. Dieses stimmt in allen Eigenschaften mit demjenigen des β -Cyclocitrals (II) überein, mit dem es keine Erniedrigung des Schmelzpunktes gibt. Als wir das campher-ähnlich riechende Gemisch der Dihydroverbindungen mehrere Tage unter Luft-Zutritt stehen ließen, erstarrte ein Teil zu farblosen Krystallen, die sich durch Schmp. (91°) und Mischprobe als β -Cyclo-geraniumsäure (II, COOH an Stelle von CHO) erwiesen.

Diese Übergänge beweisen, daß im ätherischen Safranöl ein Aldehyd $C_{10}H_{14}O$ vorliegt, der als Dehydro- β -cyclocitral einen bisher unbekannten Typus von Terpen-Aldehyden darstellt. Berücksichtigt man die Ergebnisse des oxydativen Abbaues, so kann die durch partielle Hydrierung abgesättigte Doppelbindung nur in Konjugation zu derjenigen des β -Cyclo-citrals stehen. Diese Schlußfolgerung ist unabhängig davon auch aus der Molrefraktion und den Absorptionsspektren (Abbild. 2 und 3) zu ziehen. Das Safranal ist somit eindeutig als 2.2.6-Trimethyl-cyclohexadien-(4.6)-aldehyd-(1) (III) erkannt.

Der oxydative Abbau vollzieht sich nach der Gleichung:



Das Pikro-crocin leitet sich vom Safranal durch Addition von $C_6H_{12}O_6$ ab. Für die Anlagerung der *d*-Glucose kommt nur die 4.5-ständige Doppelbindung in Betracht, denn das Absorptionsspektrum des Pikro-crocins zeigt, daß seine Kohlenstoff-Doppelbindung zur Aldehydgruppe in Konjugation steht. Von den beiden Formulierungen, die danach möglich sind, geben wir der Formel IV den Vorzug, wonach der dem Pikro-crocin zugrundeliegende Oxy-aldehyd $C_{10}H_{16}O_2$ die Hydroxylgruppe in 4-Stellung trägt, wo

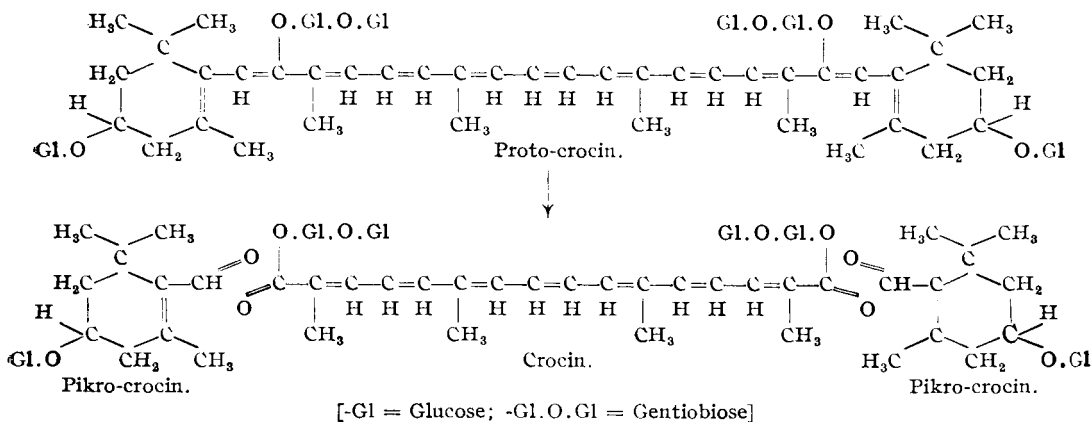


¹³⁾ A. 339, 104 [1905].

sie auch bei den einfacheren Xanthophyllen, die gleichartige Kohlenstoffringe besitzen, von P. Karrer¹⁴⁾ angenommen wird. Der Glucose-Rest besitzt offenbar die normale 1,5-oxydische Sauerstoff-Brücke, denn man erhält aus Pikro-crocin bei der Einwirkung von Bleitetraacetat nach R. Criegee¹⁵⁾ keinen Formaldehyd. Daß es sich um ein β -Glucosid handelt, ist auf Grund des Drehungsvermögens ($[\alpha]_D = -58^\circ$, in Wasser) wahrscheinlich. Über die Konfiguration des *asymm.* Kohlenstoffatoms, das den Glucosido-Rest trägt, läßt sich keine Aussage machen. Wir können nur darauf hinweisen, daß Krypto-xanthin¹⁶⁾ und Rubixanthin¹⁷⁾, in denen entsprechende Hydroxylverbindungen anzunehmen sind, merkwürdigerweise kein Drehungsvermögen erkennen lassen.

Die Konstitution des Pikro-crocins ist besonders bemerkenswert im Zusammenhang mit derjenigen der Carotinoide, die daneben im Safran angetroffen werden. Die überwiegende Menge des Farbstoffs, das Crocin, besteht aus einem Gemisch von *cis*- und *trans*-Crocin, die mit Gentiobiose gepaart sind. Daneben haben wir durch chromatographische Analyse aufgefunden Lycopin, β -Carotin, γ -Carotin und Zea-xanthin. Die Annahme, daß die Carotinoid-carbonsäuren, zu denen auch die Crocetine gehören, durch enzymatisch-oxydativen Abbau von Carotinoiden mit 40 C-Atomen in der Pflanze gebildet werden¹⁸⁾, gewinnt durch die Konstitutions-Ermittlung des Pikro-crocins und des Safranals, dessen Kohlenwasserstoff-Gerüst der Ringsystemen der Carotin-Farbstoffe entspricht, außerordentlich an Wahrscheinlichkeit.

Man kann sich vorstellen, daß in den Narben des Crocus zunächst ein symmetrischer, bicyclischer Carotin-Farbstoff mit der normalen Zahl von 40 C-Atomen gebildet wird. Dieses hypothetische „Proto-crocin“ zerfällt dann durch oxydativen Abbau in 1 Mol Crocin und 2 Mole Pikro-crocin:



¹⁴⁾ P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli, B. Pieper u. R. Morf, *Helv. chim. Acta* **14**, 614 [1931]; R. Nilsson u. P. Karrer, *Helv. chim. Acta* **14**, 843 [1931].

¹⁵⁾ A. **495**, 211 [1932].

¹⁶⁾ R. Kuhn u. Chr. Grundmann, *B.* **66**, 1746 [1933].

¹⁷⁾ R. Kuhn u. Chr. Grundmann, *B.* **67**, 339 [1934].

¹⁸⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, *B.* **65**, 646 [1932]; R. Kuhn u. Chr. Grundmann, *B.* **65**, 1880 [1932]; R. Kuhn u. A. Deutsch, *B.* **66**, 883 [1933].

Der *Farbstoff* des Safrans geht danach aus der mittelständigen Polyen-Kette (20 C-Atome), der *Bitterstoff* aus den endständigen Ringsystemen (je 10 C-Atome) des „Proto-crocins“ hervor. Aus dem Bitterstoff bildet sich schließlich durch Abspaltung von Zucker der *Geruchsstoff* Safranal. Bemerkenswert ist, daß der Farbstoff Crocin, obwohl es sich um ein Glucosid handelt, keinen bitteren Geschmack besitzt. Dies hängt offenbar mit der besonderen, ester-artigen Bindungsweise der Gentiobiose-Reste zusammen.

Trifft unsere Vorstellung von den Beziehungen zwischen Farbstoff, Geschmacksstoff und Riechstoff zu, so ist zu erwarten, daß in den Crocus-Narben auf 1 Mol Crocin 2 Mole Pikro-crocin anzutreffen sind. In frischem Safran haben wir in der Tat auf 1 Mol Farbstoff über 1 Mol Bitterstoff, nämlich 1.4 Mole Pikro-crocin, gefunden. Die große Empfindlichkeit des Terpen-aldehyd-glucosids macht es verständlich, daß seine Menge beim Lagern der Droge abnimmt, und daß aus älteren Safran-Proben krystallisiertes Pikro-crocin überhaupt nicht mehr gewonnen werden kann.

Beschreibung der Versuche.

1 kg Safran electus der Ernte 1932 wurde im Februar 1933 in einem großen Exsiccator über Natronkalk 10 Tage stehen gelassen, wobei ein Gewichtsverlust von 11% eintrat. Die trockne Droge wurde in Chargen von je 50 g in einer Porzellan-Kugelmühle zu einem mittelfeinen Pulver zerkleinert und in Chargen von je 300 g in einem Extraktionsapparat mit Petroläther und hierauf mit absol. Äther extrahiert.

Petroläther-Extrakt: Durch 15-stdg. Extraktion mit Petroläther (Sdp. 30–50°) werden praktisch alle Lipoide entfernt, während nur sehr wenig Pikro-crocin in Lösung geht. Der Petroläther-Extrakt ist durch Carotinoide tiefrot gefärbt und besitzt den charakteristischen Geruch des Safrans. Der Petroläther wurde verdampft, wobei aus 1 kg trockenem Safran 5 g Extrakt erhalten wurden. Dieser wurde in 200 ccm Äther gelöst, mit 50 ccm 10-proz. methylalkohol. Lauge versetzt und 24 Stdn. unter Luft-Abschluß stehen gelassen. Nach dem Auswaschen der Seifen mit Wasser wurde auf 100 ccm eingeeengt und nach Zusatz von 25 ccm 10-proz. methylalkohol. Kalilauge nochmals 24 Stdn. stehen gelassen. Nach gutem Auswaschen und Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum über Phosphorpentoxyd vollständig getrocknet. Der rot gefärbte, schmierige Rückstand wurde in 250 ccm Benzin (Sdp. 70–80°) gelöst. Eine gegen eine Carotin-Standardlösung durchgeführte colorimetrische Bestimmung ergab die Anwesenheit von 240 mg mit Petroläther extrahierbaren Carotin-Farbstoffen in 1 kg trockenem Safran.

Die Benzin-Lösung wurde durch eine mit aktiviertem Aluminiumoxyd beschickte Adsorptionsröhre von 6 cm Durchmesser und 20 cm Höhe filtriert und mit Petroläther und Benzin zum Chromatogramm entwickelt. Dabei entstanden 4 gut ausgebildete Zonen. Die unterste, orangerot gefärbte Zone besaß das Spektrum I und dürfte aus einem Gemisch von viel β -Carotin mit wenig α -Carotin bestanden haben. Die zweit-unterste, orangegelb gefärbte Zone besaß die Absorptionsbanden II. Die in weiterem Abstand darüberliegende Zone war braunrot gefärbt und zeigte ein nicht ganz scharfes

I.	518	486	452 m μ	(Schwefelkohlenstoff)
II.	501	469	438 m μ	(Schwefelkohlenstoff)
III.	542	501	473 m μ	(Schwefelkohlenstoff)
IV.	483	451	423 m μ	(Schwefelkohlenstoff)
V.	520	485	453 m μ	(Schwefelkohlenstoff)
VI.	545	506	474 m μ	(Schwefelkohlenstoff)
VII.	532.5	495	462 m μ	(Schwefelkohlenstoff)

Lycopin-Spektrum (III). Die oberste, dunkelorange gefärbte, breite Zone zeigte die Absorptionsbanden IV. Diese Zone wurde mit Benzin-Methanol eluiert, das Methanol ausgewaschen und die Benzin-Lösung mit 90-proz. Methanol ausgeschüttelt, dabei ging ein Teil des Farbstoffs in die untere Schicht; nach Überführung in Benzin wurde an Calciumcarbonat adsorbiert, wobei 3 Zonen auftraten, von denen die mittlere die Absorptionsbanden des Zea-xanthins (V) zeigte.

Die Lycopin-Fraktion wurde ebenfalls mit Benzin-Methanol eluiert und nach Entfernen des Alkohols in einem 14 cm hohen, 4 cm weiten, mit aktiviertem Aluminiumoxyd beschickten Rohr der chromatographischen Trennung unterworfen. Beim Entwickeln mit viel Petroläther und Benzin traten 3 Zonen auf, von denen die oberste, braunrot gefärbte, ein sehr verwaschenes Spektrum zeigte. Die mittlere, schmale, tief rot gefärbte Zone gab ein scharfes Lycopin-Spektrum (VI). Die unterste, etwas breitere, rot gefärbte Zone zeigte die Absorptionsbanden von γ -Carotin (VII). Eine nochmalige Adsorption dieser Fraktion ergab die Einheitlichkeit des γ -Carotins.

β -Carotin, γ -Carotin und Zea-xanthin machten je etwa $\frac{3}{10}$, Lycopin etwa $\frac{1}{10}$ der chromatographisch gereinigten Farbstoffe aus. Das Lycopin konnte in einer Menge von etwa 2 mg in krystallisierter Form erhalten werden.

Im Filtrat der ersten Adsorption war Hentriakontan, bzw. ein Gemisch höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe, enthalten. Der weiße, halb-konsistente Rückstand (etwa 1 g aus 1 kg Safran) wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt. Schmp. 65°.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. 3.967 mg Sbst.: 12.45 mg CO₂, 5.05 mg H₂O. — 3.856 mg Sbst.: 12.075 mg CO₂, 5.015 mg H₂O.

C₃₁H₆₄. Ber. C 85.22, H 14.78.

Gef. „ 85.60, 85.41, „ 14.26, 14.55.

Äther-Extrakt: Die mit Petroläther vor-extrahierte Droge wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und in Chargen von je 300 g mit absol. Äther extrahiert. Der Extraktionsapparat wurde mit Chlorcalcium-Röhren vor Luft-Feuchtigkeit geschützt, da das Pikro-crocine aus feuchtem Äther nicht gut krystallisiert. Nach 10-stdg. Extraktion, bei welcher der Äther sehr rasch durch das Extraktionsgut floß, begann sich das Pikro-crocine feinkrystallin auszuschcheiden, bei fortschreitender Extraktion bildete es an der Kolbenwandung harte Krusten, die bei gutem bzw. frischem Ausgangsmaterial nur wenig von roten, harzigen Bestandteilen durchsetzt waren. Aus Safran der Ernte 1921 wurde eine rote, harzige Masse erhalten, aus welcher kein Pikro-crocine krystallisierte. Safran der Ernte 1930 lieferte ebenfalls einen harzigen, rot gefärbten Extrakt, aus welchem nach wochenlangem Stehen eine kleinere Menge Pikro-crocine in großen Tafeln auskrystallisierte. Aus Safran der Ernte 1931 wurde ein Extrakt erhalten, in welchem das Pikro-crocine stark durch Harze verunreinigt war. Zur Darstellung von Pikro-crocine eignet sich also nur frischester

Safran. Im besten Falle erhielten wir aus 1 kg trockenem Safran 40 g rohes Pikro-crocin. Auch nach 6-tägiger Extraktion verbleiben noch wesentliche Mengen Pikro-crocin im Extraktionsgut.

Zur Reinigung wurde das rohe Pikro-crocin in Chargen von je 10 g in einem Extraktionsapparat, der einen sehr rasch fließenden Strom von Äther lieferte, extrahiert. Nach 36–48-stdg. Extraktion verblieb in der Extraktionshülse ein rot gefärbtes Harz, während das Pikro-crocin nur noch gelb gefärbt war. In diesem Reinigungs-Stadium besteht die wesentliche Verunreinigung des Pikro-crocins in einer in Wasser unlöslichen, in Äther und Alkohol schwer löslichen, farblosen Verbindung, einem Sterin. Zur Abtrennung des letzteren wurde mit möglichst wenig 80-proz. Methanol behandelt, filtriert und die alkohol. Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht. Dieser Rückstand diente zur Darstellung des reinen Pikro-crocins.

Methanol-Extrakt: Zur Gewinnung von Crocin, sowie von *cis*- und *trans*-Crocetin-dimethylester wurde 1 kg mit Petroläther und Äther extrahiertes Safran-Pulver mit 2,5 l 80-proz. Methanol ausgekocht und abgepreßt. Das Filtrat wurde mit so viel Methanol versetzt, bis eine Alkohol-Konzentration von 90 % erreicht war, und in den Eisschrank gestellt. Der Preßrückstand wurde noch 2-mal mit 70-proz. Methanol extrahiert, wobei praktisch aller Farbstoff in Lösung ging.

Nach mehrwöchigem Stehen hatte sich aus der 90-proz. alkohol. Lösung ein Teil des Crocins in dunkelvioletten, zu Drusen vereinigten, mikro-krystallinen Nadelchen abgeschieden. Die Ausbeute betrug 10 g Roh-crocin. Zur Reinigung wurde mit möglichst wenig Pyridin behandelt, wobei eine größere Menge eines farblosen Begleiters ungelöst zurückblieb. Die Pyridin-Lösung wurde in absol. Äther eingegossen und der rote, harzige Niederschlag zur Entfernung der letzten Spuren Pyridin mehrmals mit absol. Äther behandelt. Der Rückstand wurde in wenig heißem Methanol gelöst und im Exsiccator über Chlorcalcium stehen gelassen. Dabei krystallisierte das Crocin in mikroskopisch kleinen, zu Drusen vereinigten, roten Nadelchen aus. Crocin besitzt in Methanol folgende Absorptionsbanden: 464, 434 m μ .

Die Mutterlaugen der Crocin-Darstellung wurden mit dem zweiten und dritten Methanol-Extrakt vereinigt und auf je 1 l Flüssigkeit 50 ccm *n*-NaOH zugefügt. Nach 3-stdg. Stehen wurde abgenutscht und das Filtrat mit soviel Wasser versetzt, daß die Alkohol-Konzentration noch 50 % betrug. Der dabei auftretende Niederschlag wurde mit der Hauptfraktion vereinigt. Diese wurde in feuchtem Zustand mit 1 l Äther-Methanol (1 : 1) geschüttelt, abfiltriert und noch 2-mal mit je 1 l Äther in gleicher Weise behandelt.

In den ätherischen Lösungen ist der gesamte *cis*-Crocetin-dimethylester enthalten. Die Äther-Lösungen wurden vereinigt, das Methanol ausgewaschen und der Äther auf 500 ccm eingengt. Dabei fiel eine beträchtliche Menge *trans*-Crocetin-dimethylester aus. Der Äther wurde im Vakuum vollständig verdampft und der Rückstand mit wenig Methanol ausgekocht. Beim Erkalten krystallisierte nahezu reiner *cis*-Crocetin-dimethylester in glänzenden, gelben, langen Prismen aus. Die Methanol-Mutterlauge wurde zu erneutem Auskochen des Rückstandes benutzt, bis beim Erkalten keine Krystallisation mehr erfolgte. Aus den Mutterlaugen wurde durch Einengen eine zweite, weniger reine Fraktion von *cis*-Crocetin-dimethylester erhalten, der nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzin den gleichen Reinheitsgrad

besaß wie die Hauptfraktion. Die Ausbeute an *cis*-Crocetin-dimethylester vom Schmp. 141° beträgt etwa 1 g pro kg trockenem Safran.

Der Rückstand der Äther-Behandlung wurde mit Chloroform ausgekocht, wobei die Kaliumsalze des *trans*-Crocetins und des Crocetin-monomethylesters zurückblieben. Das Gemisch der beiden wurde mit Eisessig behandelt, wobei braune Harze in Lösung gingen. Der Rückstand wurde durch Lösen in Pyridin unter Zusatz von alkohol. Kalilauge zu Crocetin verseift, das in bekannter Weise gereinigt wurde. Die Chloroform-Lösung wurde auf ein kleines Volumen gebracht und die noch heiße Lösung mit siedendem Methanol versetzt. Der *trans*-Crocetin-dimethylester wurde heiß abgenutscht, die Mutterlauge zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Pyridin umkrystallisiert, wobei eine weitere Fraktion reiner *trans*-Crocetin-dimethylester erhalten wurde. Die Ausbeuten an so gereinigtem *trans*-Crocetin-dimethylester + freiem Crocetin betragen je nach dem Ausgangsmaterial 25–60 g pro kg trockenem Safran.

Pikro-crocin.

Der oben beschriebene, bei der Behandlung von rohem Pikro-crocin mit Methanol erhaltene, honig-artige Rückstand wurde in wenig absol. Methanol gelöst und das Methanol an der Luft langsam verdunsten gelassen. Nach einiger Zeit, rascher nach Impfen, beginnt das Pikro-crocin, in schwach gelb gefärbten, dicken Prismen auszukrystallisieren. Beim Stehen im Exsiccator wird die Krystallisation vollständig. Zur Entfernung nicht krystallisierender Anteile wird mit einem Gemisch von absol. Äther und absol. Alkohol (3 : 1) mehrmals gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird, nötigenfalls unter Zusatz von wenig Carboraffin, in wenig Methanol-Chloroform-Gemisch gelöst und mit Äther versetzt, bis eben eine Trübung auftritt. Nach mehrtägigem Stehen krystallisiert das Pikro-crocin in großen, dicken, zu Drusen vereinigten Prismen an den Gefäßwandungen aus. Bei nicht ganz reinen Präparaten tritt zuerst eine ölige Fällung auf, von der abgetrennt wird. Nach nochmaligem Umkrystallisieren auf die gleiche Weise ist das Pikro-crocin für die meisten Zwecke genügend rein. Zur Analyse wurde noch 2-mal umkrystallisiert, wobei durch Impfen und Kratzen mit dem Glasstab ein feinkrystallines, vollkommen farbloses Produkt erhalten wurde. Das so dargestellte Pikro-crocin schmilzt bei 156° (korr., Berl).

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet. 4.053 mg Sbst.: 8.705 mg CO₂, 2.855 mg H₂O. — 4.085 mg Sbst.: 8.68 mg CO₂, 2.80 mg H₂O. — 3.956 mg Sbst.: 8.385 mg CO₂, 2.71 mg H₂O. — 4.293 mg Sbst.: 9.14 mg CO₂, 2.92 mg H₂O. — 4.152 mg Sbst.: 8.84 mg CO₂, 2.81 mg H₂O.

C₁₆H₂₆O₇. Ber. C 58.15,

H 7.93.

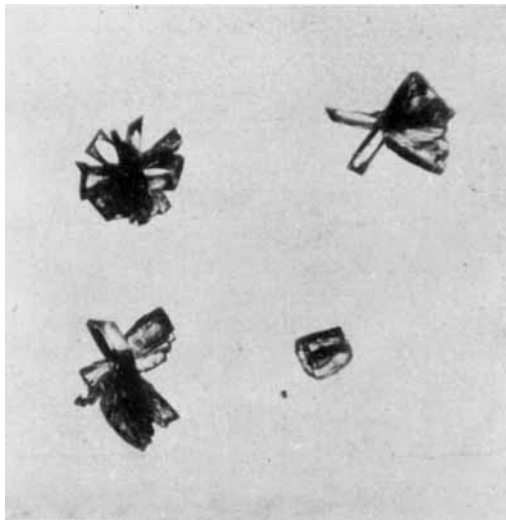
Gef. „ 58.57, 57.95, 57.81, 58.06, 58.06, „ 7.88, 7.67, 7.67, 7.71, 7.58.

Das Absorptionsspektrum des Pikro-crocins ist neben demjenigen des Safranals in Abbild. 2 dargestellt. Das Hinzukommen einer konjugierten Doppelbindung bei Abspaltung der Glucose geht aus der Differenz der Absorptions-Maxima deutlich hervor.

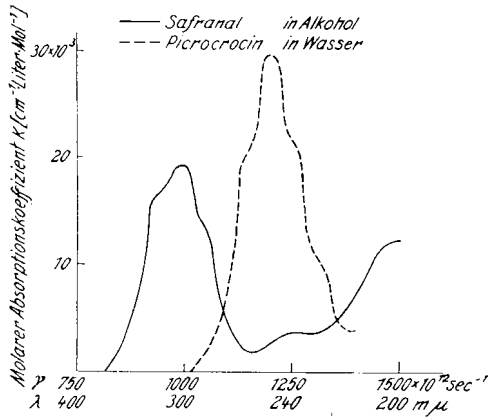
Chromsäure-Oxydation von Pikro-crocin: 12.455 mg Sbst. verbraucht. 3.96 ccm n/100-NaOH. Gef. 1.06 Mole CH₃.COOH.

$[\alpha]_D^{20} = (0.40^\circ \times 100) : (0.344 \times 2) = -58^\circ$ (Wasser).

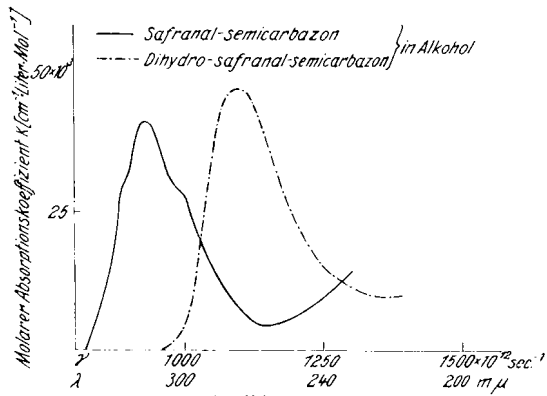
Zucker-Bestimmung: a) alkalische Spaltung: 100 mg Pikro-crocin wurden in 4 ccm n-Sodalösung gelöst. Nach kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit, und der



Abbild. 1. Picro-crocin, 90 \times .



Abbild. 2.



Abbild. 3.

charakteristische Geruch des Safranals trat auf. Dieses wurde nach 22 Stdn. durch Ausschütteln mit Petroläther entfernt. Die Spaltung ist nach dieser Zeit nicht vollständig: $[\alpha]_D^{19} = -24^{\circ}$. Nach weiteren 24 Stdn. war das Glucosid vollständig gespalten:

$$[\alpha]_D^{19} = (+0.60^{\circ} \times 100) : (1.365 \times 1) = +44.0^{\circ}.$$

Eine gleichartig behandelte Lösung von reiner Glucose zeigte:

$$[\alpha]_D^{20} = (+1.00^{\circ} \times 100) : (0.25 \times 1) = +40^{\circ}, \text{ statt } +52.5^{\circ}.$$

b) saure Spaltung: 200 mg Pikro-crocin wurden in 10 ccm 2-proz. Schwefelsäure gelöst und das Safranal im Wasserdampf-Strom abdestilliert. Nach 30 Min. war die Spaltung beendet:

$$[\alpha]_D^{20} = (+0.80^{\circ} \times 100) : (0.92 \times 2) = +43.5^{\circ}.$$

Zum Vergleich wurde β -Cyclogeraniol-glucosid unter den gleichen Bedingungen der sauren Hydrolyse unterworfen, die schon nach 5 Min. beendet war:

$$[\alpha]_D^{20} = (+0.55^{\circ} \times 100) : (0.514 \times 2) = +53^{\circ}.$$

c) Titration nach Willstätter-Schudel: 0.085 g Pikro-crocin wurden in 30 ccm Wasser gelöst, mit 10 ccm n_{10} -NaOH versetzt und 5 Min. auf dem Dampfbade erhitzt. Nach Ausschütteln des Safranals mit Hexan wurden 12.00 ccm n_{10} -Jodlsg. und noch 8.00 ccm n_{10} -NaOH zugegeben. Nach 15 Min. waren 3.50 ccm n_{10} -Jodlsg. = 0.0315 g Glucose verbraucht, während sich aus der Einwaage 0.0460 g berechnen.

Identifizierung der Glucose als Pentaacetylverbindung: 200 mg reines Pikro-crocin wurden mit 2-proz. Schwefelsäure im Wasserdampf-Strom hydrolysiert, bis kein Safranal mehr überging. Die Schwefelsäure wurde mit Baryt entfernt, die neutrale Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit wenig absol. Alkohol angerieben und wiederum zur Trockne gebracht. Nach vollständiger Trocknung über Phosphorpentoxyd wurde in wenig Pyridin gelöst, mit Essigsäure-anhydrid versetzt, über Nacht stehen gelassen, 15 Min. auf 50° erwärmt, auf Eis gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde durch Waschen mit viel Wasser vollständig von Pyridin befreit, der Äther verdampft und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig verd. Methanol schmolz er bei 124° und zeigte mit β -Pentaacetyl-glucose keine Schmelzpunkts-Depression.

Tetraacetyl-pikro-crocin.

1 g rohes Pikro-crocin wurde in 15 ccm absol. Pyridin gelöst und mit 3 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt. Man ließ über Nacht stehen, erwärmte 15 Min. auf 50° und goß nach dem Abkühlen auf Eiswasser. Das Acetyl-pikro-crocin läßt sich sehr gut aus Methanol oder Benzin umkrystallisieren. Es erscheint daraus in langen, feinen, glänzenden Nadeln, die bei $141-142^{\circ}$ (korr., Berl) schmelzen. Im Hochvakuum ist es unzersetzt destillierbar. Die Acetylverbindung eignet sich zur Abscheidung des Pikro-crocins aus stark verunreinigtem Material.

Zur Analyse wurde 2-mal aus Methanol und 1-mal aus Benzin (Sdp. $70-80^{\circ}$) umkrystallisiert. 4.550 mg Sbst.: 9.70 mg CO_2 , 2.845 mg H_2O . — 3.664 mg Sbst.: 7.79 mg CO_2 , 2.145 mg H_2O . — 3.921 mg Sbst.: 8.35 mg CO_2 , 2.53 mg H_2O . — 4.248 mg Sbst.: 9.025 mg CO_2 , 2.475 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$. Ber. C 57.83,

H 6.88.

Gef. „ 58.15, 57.99, 58.08, 57.95, „ 7.00, 6.55, 7.22, 6.52.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0.318 mg Sbst. in 3.991 mg Campher: $\Delta_t = 7.8^{\circ}$. — 0.475 mg Sbst. in 6.465 mg Campher: $\Delta_t = 7.0^{\circ}$.

Mol.-Gew. Ber. 498.3, gef. 409, 420.

Acetyl-Bestimmung nach R. Kuhn u. H. Roth: 12.57 mg Sbst. verbraucht. 10.35 ccm n_{100} -NaOH. — 11.65 mg Sbst. verbraucht. 9.60 ccm n_{100} -NaOH.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_7(\text{OC}.\text{CH}_3)_4$. $\text{CO}.\text{CH}_3$ Ber. 34.56, gef. 35.41, 35.44.

$[\alpha]_D^{20} = (-1.27^{\circ} \times 100) : (2.00 \times 2) = -31.8^{\circ}$ (Chloroform).

Semicarbazon des Tetraacetyl-pikro-crocins: 0.5 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.62 g Natriumacetat wurden in 40 ccm Wasser gelöst, 0.5 g Acetyl-pikro-crocin und soviel Methanol zugegeben, bis eben Lösung eintrat. Beim Stehen über Nacht fiel das Semicarbazon in kleinen Blättchen aus, die nach Umkrystallisation aus 80-proz. Methanol bei 106° (korr., Berl) schmolzen.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet. 3.830 mg Sbst.: 7.53 mg CO₂, 2.37 mg H₂O. — 3.806 mg Sbst.: 7.485 mg CO₂, 2.32 mg H₂O. — 3.435 mg Sbst.: 0.233 ccm N (20°, 762 mm). — 3.997 mg Sbst.: 0.264 ccm N (19°, 761 mm).

C₂₆H₃₇O₁₁N₃ (555.2). Ber. C 54.03, H 6.73, N 7.56.
Gef. „ 53.62, 53.63, „ 6.92, 6.82, „ 7.92, 7.73.

Katalytische Hydrierungen: Tetraacetyl-pikro-crocin nimmt in absol. Alkohol und in Eisessig mit reduziertem Platinosyd und mit Pt-beladenem SiO₂ (7 % Pt) in kurzer Zeit 1 Mol., bei längerer Reaktionsdauer schließlich 2 Mole Wasserstoff auf. Nach der Mikro-Differentialmethode fand Hr. E. F. Möller nach 19 Stdn.: $[\alpha] = 1.83$ und 1.94 (absol. Alkohol, red. PtO₂); $[\alpha] = 1.98$ und 2.09 (Eisessig, Pt-SiO₂). Alles gegen Sorbinsäure.

Safranal.

Für die Darstellung des Safranals kann Pikro-crocin mit 2-proz. Schwefelsäure im Wasserdampf-Strom, durch verd. Soda- oder Natronlauge in der Kälte oder mit 3-proz. Bariumhydroxyd-Lösung im Wasserdampf-Strom hydrolysiert werden. Letztere Spaltungsmethode hat sich als die beste erwiesen. Sie beansprucht nur etwa 5 Min. Das Destillat wird mit Petroläther ausgeschüttelt, der Petroläther nach dem Trocknen verdampft und das Safranal aus einem Kugelrohr im Vakuum destilliert. Es ging bei 1 mm und 70° (Außentemperatur) über.

Zur Analyse und Bestimmung der Molrefraktion wurde ein 2-mal destilliertes Produkt verwendet. 3.449 mg Sbst.: 10.08 mg CO₂, 2.80 mg H₂O. — 3.605 mg Sbst.: 10.55 mg CO₂, 2.98 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 79.88, H 9.39.
Gef. „ 79.71, 79.81, „ 9.30, 9.25.

Molrefraktion von Safranal: $d_4^{19} = 0.9734$, $n_D^{20} = 1.5281$. — C₁₀H₁₄O $[\bar{2}]$ Mol.-Refr. ber. 45.25, gef. 47.49. Exaltation = 2.24.

Molrefraktion von Eucarvon: Das Eucarvon wurde nach den Angaben von O. Wallach¹⁹⁾ dargestellt. $d_4^{21} = 0.9503$, $n_D^{20} = 1.5081$. — C₁₀H₁₄O $[\bar{2}]$ Mol.-Refr. ber. 45.25, gef. 47.08. Exaltation = 1.83.

Katalytische Hydrierungen: Mit Pt-beladenem SiO₂ (7 % Pt) nimmt Safranal in Eisessig-Lösung sehr rasch 2 Mole Wasserstoff auf; die Hydrierung geht dann langsam weiter, bis 3 Doppelbindungen abgesättigt sind.

Nach der Mikro-Differentialmethode fand Hr. E. F. Möller: 2.00 mg Safranal gegen 2.126 mg Sorbinsäure mit je 10.2 mg SiO₂-Pt (7 % Pt) in 2 ccm Eisessig. Gef.: $[\alpha] = 2.08$ nach 25 Min., $[\alpha] = 2.87$ nach 67 Stdn.

Mit Pt-reicherem SiO₂ (17 % Pt) wird die 1. Stufe noch schneller durchlaufen: 2.00 mg Safranal gegen 2.094 mg Sorbinsäure mit je 10.4 mg SiO₂-Pt (17 % Pt) in 2 ccm Eisessig. Gef.: $[\alpha] = 2.05$ nach 5 Min., $[\alpha] = 2.94$ nach 67 Stdn.

Safranal-Semicarbazon: Wurde nach den Angaben von E. Winterstein und I. Teleczky dargestellt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Methanol schmolz es bei 175° (korr., Berl).

¹⁹⁾ A. 305, 238 [1899].

Zur Analyse wurde bei 100° im Hochvakuum getrocknet. 4.278 mg Sbst.: 10.00 mg CO₂, 3.21 mg H₂O. — 3.846 mg Sbst.: 9.00 mg CO₂, 2.815 mg H₂O. — 2.785 mg Sbst.: 0.842 ccm N (18°, 755 mm). — 2.757 mg Sbst.: 0.486 ccm N (21°, 754 mm).

C₁₁H₁₇ON₃. Ber. C 63.73, H 8.26, N 20.28.

Gef. „ 63.75, 63.82, „ 8.40, 8.17, „ 20.17, 20.30.

Das Absorptionsspektrum ist in Abbild. 3 neben demjenigen des β -Cyclocitral-Semicarbazons dargestellt.

Chromsäure-Oxydation. 14.828 mg Sbst. verbraucht. 6.82 ccm n_{100} -NaOH = 0.95 Mole Essigsäure.

Benzaldehyd-Verbindung: 2 g Safranal und 1.4 g Benzaldehyd wurden in 5 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 10 ccm 10-proz. Natriumäthylat-Lösung versetzt. Über Nacht war der Geruch des Safranals verschwunden, und es hatte sich ein weißer, krystalliner Niederschlag gebildet, der nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 135–136° (korr., Berl.) schmolz.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet. 3.997 mg Sbst.: 11.72 mg CO₂, 2.92 mg H₂O. — 3.957 mg Sbst.: 11.63 mg CO₂, 2.855 mg H₂O.

C₁₇H₂₀O₂. Ber. C 79.70, H 7.85.

Gef. „ 79.97, 80.16, „ 8.17, 8.07.

Oxydation des Safranals mit Permanganat: 0.9 g Safranal wurden mit 20 ccm n -Sodalösung versetzt, auf 4° abgekühlt und unter gutem Rühren tropfenweise mit einer 4-proz. Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, in der Weise, daß die Temperatur nicht über 6° stieg. Für die Oxydation von 0.9 g Safranal zu Dimethyl-bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlendioxyd: $C_{10}H_{14}O + 9 O = C_6H_{10}O_4 + 2 CO_2 + CH_3.COOH$ werden theoretisch 6 g KMnO₄ benötigt. Der tatsächliche Verbrauch betrug 5.5 g. Nach Beendigung der Oxydation wurde abgenutscht, der Braunstein mit wenig Wasser ausgekocht, das Waschwasser mit dem Filtrat vereinigt, eine kleine Menge Permanganat durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zerstört, filtriert und in einem Flüssigkeits-Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der teilweise krystallisierte Rückstand mit 5 ccm n_{10} -Sodalösung behandelt, abfiltriert, angesäuert und die wäßrige Lösung 5-mal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers und einigem Stehen krystallisierte die *asymm.* Dimethyl-bernsteinsäure aus. Sie wurde auf Ton gepreßt, Ausbeute an roher Säure = 150 mg. Aus dem Ton konnten durch Extraktion mit Äther nur ölige, nicht krystallisierende Oxydationsprodukte gewonnen werden. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz die Säure bei 132–133°, sie gab mit reiner *asymm.* Dimethyl-bernsteinsäure keine Schmelzpunkts-Depression.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet. 3.793 mg Sbst.: 3.842 mg CO₂, 2.360 mg H₂O.

C₆H₁₀O₄. Ber. C 48.98, H 6.81. Gef. C 49.48, H 6.87.

Überführung des Safranals in β -Cyclo-citral und β -Cyclo-geraniumsäure.

0.95 g reines, frisch destilliertes Safranal wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und unter Verwendung von 100 g aushydriertem Platinoxid mit der für 1 Mol berechneten Menge Wasserstoff (etwa 160 ccm) hydriert. Nach dem Eingießen in Wasser wurde in Petroläther aufgenommen und nach dem

Verdampfen des Petroläthers aus einem Kugelrohr destilliert. Bei 1 mm Druck und einer Außentemperatur von 70° ging ein farbloses, charakteristisch nach Campher riechendes Öl über, während in der Kugel ein ziemlich beträchtlicher Rückstand verblieb, der bei 130° noch nicht destillierte. Das Destillat gelangte nach 24-stdg. Stehen an der Luft zur Analyse; dabei wurden Kohlenstoffwerte erhalten, die um 5.5 % tiefer lagen, als dem Dihydrokörper entspricht. Nach mehrtägigem Stehen war das Destillat zum größten Teil krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden auf Ton gepreßt und schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 91°. Sie gaben mit synthetisch dargestellter β -Cyclo-geraniumsäure vom Schmp. 93° keine Depression.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 70° getrocknet. 3.534 mg Sbst.: 9.27 mg CO₂, 3.06 mg H₂O. — 3.628 mg Sbst.: 9.56 mg CO₂, 3.10 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.39, H 9.58.

Gef. „ 71.54, 71.49, „ 9.60, 9.56.

Zur Darstellung des Semicarbazons wurde das Destillat nach der Hydrierung sofort in Methanol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Nach 24-stdg. Stehen wurde mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und erwärmt. Beim Stehen im Eisschrank fiel das Semicarbazon in dünnen, glänzenden, wetzstein-förmigen Krystallen aus. Sie schmolzen nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Methanol bei 163–165° und gaben mit dem Semicarbazon synthetisch dargestellten β -Cyclo-citrals keine Depression.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° getrocknet. 3.950 mg Sbst.: 9.19 mg CO₂, 3.23 mg H₂O. — 3.988 mg Sbst.: 9.30 mg CO₂, 3.27 mg H₂O. — 2.718 mg Sbst.: 0.466 ccm N (21°, 755 mm). — 2.662 mg Sbst.: 0.457 ccm N (22°, 755 mm).

C₁₁H₁₉ON₃. Ber. C 63.10, H 9.18, N 20.08.

Gef. „ 63.46, 63.60, „ 9.15, 9.18, „ 19.78, 19.80.

Quantitative Bestimmung von Crocetin und Safranal im Safran.

Es wurde versucht, den Crocetin-Gehalt durch colorimetrischen Vergleich eines Methanol-Extraktes mit einer Standardlösung von *trans*-Crocetin-dimethylester zu ermitteln. Dabei wurden viel zu hohe Farbstoffwerte gefunden, einerseits deswegen, weil das Crocin wesentlich langwelliger absorbiert als das Crocetin, andererseits deswegen, weil die Zersetzungsprodukte des Crocins sehr farbstark sind.

Der Methanol-Extrakt eines Safrans der Ernte 1931 ergab beim colorimetrischen Vergleich einen Farbwert, der 94 g Crocetin-dimethylester pro kg Safran entsprach. Eine Safran-Probe der Ernte 1932 besaß einen Farbwert, entsprechend 187 g Crocetin-dimethylester pro kg Safran.

Die beiden Methanol-Extrakte wurden mit Lauge versetzt, 2 Stdn. stehen gelassen, mit Eisessig angesäuert und der Farbstoff quantitativ durch Ausschütteln mit viel Chloroform in Lösung gebracht. Die Chloroform-Lösung des Safrans der Ernte 1931 entsprach 48 g Crocetin-dimethylester pro kg Safran. Auch diese Werte entsprechen nicht dem wahren Gehalt an Crocetin.

Bei der präparativen Darstellung, ausgehend von je 100 g trockenem Safran-Pulver, wurden aus Safran der Ernte 1932 3.5 g, aus solchem der Ernte 1933 6 g roher Crocetin-dimethylester erhalten.

Zur quantitativen Bestimmung des Safranals wurden je 50 g verschiedener Safran-Proben mit 75 ccm kaltgesättigter Bariumhydroxyd-

Lösung versetzt und im Wasserdampf-Strom destilliert, bis kein Safranal mehr überging. Die Destillation war in der Regel in 30 Min. beendet. Die Ausbeuten an Safranal hängen stark vom Alter bzw. der Qualität des Safrans ab.

Umgerechnet auf 1 kg trocknes Safran-Pulver wurden aus einem Safran der Ernte 1930 10 g, aus einem Safran „Manzanares“ der Ernte 1931 15 g, aus einem Safran electus der Ernte 1931 24 g und aus einem Safran der Ernte 1932 36 g Safranal erhalten.

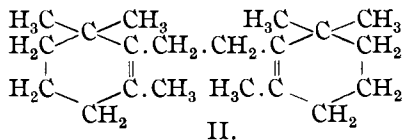
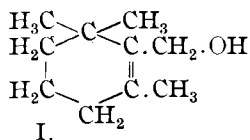
Der beste Safran lieferte 60 g Crocetin-dimethylester und 36 g Safranal, entspr. 1.4 Molen Safranal auf 1 Mol Crocetin-dimethylester.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danken wir für die Überlassung von Apparaten. Frä. U. Ehrenberg hat uns bei der Ausführung der Versuche sehr eifrig unterstützt.

70. Richard Kuhn und Max Hoffer: β -Cyclo-geraniol und β -Cyclo-geraniol- β -*d*-glucosid.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 15. Januar 1934.)

Das nach bekannten Verfahren erhältliche Cyclo-geraniol¹⁾ stellt ein Gemisch dar. In annähernd einheitlicher Form ist durch eine Untersuchung von L. Bouveault²⁾ das α -Cyclo-geraniol bekannt. Die Darstellung von reinem β -Cyclo-geraniol (I) gelingt, wie wir gefunden haben, in guter Ausbeute durch Reduktion von Cyclo-citral (Gemisch der α - und β -Form) mit Aluminium-isopropylat und *i*-Propylalkohol nach dem Verfahren von W. Ponndorf³⁾. Auf Grund des großen Krystallisations-Ver-



mögens läßt es sich von dem gleichzeitig entstehenden α -Isomeren leicht trennen. β -Cyclo-geraniol stellt lange, farblose Nadeln dar, die stark eukalyptus-ähnlich riechen⁴⁾ und bei 43–44° schmelzen.

Für synthetische Zwecke versuchten wir, β -Cyclo-geranyl-magnesiumbromid aus dem Alkohol darzustellen. Durch Einwirkung von Phosphortribromid in Gegenwart von etwas Pyridin⁵⁾ gelang es auch, das β -Cyclo-geranylbromid in einer Ausbeute von 74 % d. Th. zu gewinnen. Die Umsetzung mit aktiviertem Magnesium führte jedoch bisher unter verschiedenen Bedingungen nicht zur gewünschten Grignard-Verbindung. Es entstand vielmehr unter Abscheidung von Magnesiumbromid ein sehr schön krystallisierender Kohlenwasserstoff $\text{C}_{20}\text{H}_{34}$ (Schmp. 116°), in dem vielleicht das Di- β -cyclogeranyl (II) vorliegt. In der Erwartung, daß

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 138141; P. Friedl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 7, 729.

²⁾ L. Bouveault, Bull. Soc. chim. France [4] 7, 354 [1910].

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 138 [1926].

⁴⁾ Der Geruch ist von dem mehr blumigen des α -Cyclo-geraniols wesentlich verschieden. ⁵⁾ A. Kirmann, Bull. Soc. chim. France [4] 39, 698 [1926].